

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145954

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

G08F220/28

G08K 5/00

G08L 33/14

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-343762

(71)Applicant : DAIGEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.11.2000

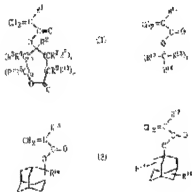
(72)Inventor : TSUTSUMI KIYOHARU
FUNAKI KATSUNORI

(54) POLYMER COMPOUND FOR PHOTORESIST AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compound for photoresist, containing uniformly distributed monomer units, having small intramolecular and intermolecular compositional distributions and exhibiting excellent etching resistance.

SOLUTION: The polymer compound for photoresist is produced by the copolymerization of a monomer mixture containing three kinds of (meth)acrylic acid esters comprising (A) a compound of formula 1, (B) a compound of formula 2 and/or 3 and (C) a (meth)acrylic acid ester of formula 4 having a substituted adamantane ring (R2, R12 and R13 are each H or a 1-3C hydrocarbon group; R14 is a 6-20C bridged alicyclic hydrocarbon group; R16 is methyl or the like; R18 and R19 are each H, hydroxy group, oxo group or carboxy group provided that R18 and R19 are not H at the same time; (p), (q), (r) and (s) are each 0 or 1; and p+q+r+s is 2-4).



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. *** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

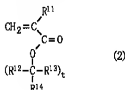
[Claim(s)]

[Claim 1](A) a following formula (1)

[Formula 1]

(R¹ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R² shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-3. R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, and R¹⁰ show a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively. p, q, r, and s show 0 or 1 independently, respectively. p+q+r+s=2-4 [however,] -- it is -- the acrylic ester which has a lactone ring of 5 expressed - 7 members (meta-), and the (B) following formula (2)

[Formula 2]

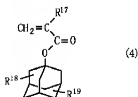


(R¹¹ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹² and R¹³ show the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-3 independently, respectively. R¹⁴ shows the open alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-20. t -- the integer of 0-5 -- being shown -- the acrylic ester which has an open alicyclic hydrocarbon group with which it is expressed (meta-), and a following formula (3)

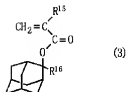
[Formula 3]

(R¹⁵ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁶ -- a methyl group or an ethyl group -- being shown -- at least one sort of acrylic ester (meta-) chosen from the acrylic ester which has an adamantane ring expressed (meta-), and the (C) following formula (4)

[Formula 4]

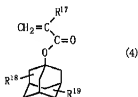


(R¹⁷ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁸ and R¹⁹ are substituents combined with an adamantane ring, and show a hydrogen atom, hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group independently,



(R¹⁵ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁶ — a methyl group or an ethyl group — being shown — at least one sort of acrylic ester (meta-) chosen from the acrylic ester which has an adamantane ring expressed (meta-), and the (C) following formula (4)

[Formula 8]



(R¹⁷ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁸ and R¹⁹ are substituents combined with the adamantane ring, and show a hydrogen atom, hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group independently, respectively. Either [however, / at least] R¹⁸ or R¹⁹hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group — it is — the monomeric mixture which contains three sorts of acrylic ester (meta-) of the acrylic ester which has an adamantane ring which has a substituent expressed (meta-) at least being given to copolymerization, and, (Meta) A manufacturing method of the high molecular compound for photoresist obtaining an acrylic ester copolymer.

[Claim 6]A resin composition for photoresist which contains a high molecular compound for photoresist and a photo-oxide generating agent of a statement in which paragraph of claims 1-4 at least.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the resin composition for photoresist containing the high molecular compound for photoresist used when performing micro processing of a semiconductor, etc., and the manufacturing method of this high molecular compound and the aforementioned high molecular compound.

[0002]

[Description of the Prior Art]The portion which shows substrate adhesion, and the portion which ***** with the acid by which it is generated from a photo-oxide generating agent by exposure, and becomes meltable to an alkali developing solution are required for the resin for photoresist used by a semiconductor manufacturing process. It has necessity that resin for photoresist has tolerance to the dry etching after exposure.

[0003]Conventionally, in acrylic resin for photoresist, the acrylic ester which has a lactone ring skeleton as a structure which gives substrate adhesion (meta) is proposed. The acrylic ester which has a cycloaliphatic hydrocarbon skeleton (meta) is proposed as a structure of having dry etching resistance. The acid desorption nature can attain at least these one ester bond part by using the 3rd class carbon. Therefore, it is possible by carrying out copolymerization of said two persons to obtain the polymer on which the function required as resin for photoresist was accumulated. However, actually, if it gives said two sorts of monomers to copolymerization since said lactone ring has the feature that polarity of a cycloaliphatic hydrocarbon skeleton is very low while polarity is dramatically high, It is easy to generate the polymer which has big composition distribution between molecules or by intramolecular without homopolymerizing the former by the former, tending to homopolymerize the latter by the latter, and as a result becoming a random polymer. If such polymer is used as resin for photoresist, when carrying out a spin coat to the substrate which is hard to dissolve in the solvent for photoresist, phase separation structure will be formed and it will be easy to produce fault, such as becoming an obstacle of formation of a resist pattern.

[0004]the monomer which has a lactone ring skeleton in order to give sufficient substrate adhesion — for example, about 50 mol % — although it is necessary to use, since a lactone ring is lacking in etching resistance, it is difficult to acquire etching resistance sufficient as polymer.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the high molecular compound for photoresist whose purpose of this invention each monomer unit is not unevenly distributed and is a small high molecular compound of composition distribution between molecules and in intramolecular and which was moreover excellent in etching resistance, It is in providing the resin composition for photoresist containing the manufacturing method of this high molecular compound for photoresist, and this high molecular compound for photoresist.

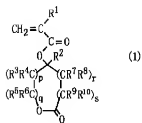
[0006]While other purposes of this invention are excellent in the adhesion, alkali solubility, and etching resistance over a substrate, It is in providing the resin composition for photoresist containing the high molecular compound for photoresist which is easy to dissolve in the solvent for photoresist, and the manufacturing method of this high molecular compound for photoresist and this high molecular compound for photoresist.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, to acrylic ester which has a specific lactone ring skeleton (meta), and acrylic ester which has a specific alicyclic skeleton (meta). When copolymerization of the acrylic ester of 3 yuan which has a specific alicyclic skeleton which has said middle polarity of two ingredients as a third component (meta) was added and carried out, expansion of composition distribution between molecules of polymer to generate and in intramolecular could be avoided, and it found out that high etching resistance was acquired. This invention is completed based on these knowledge.

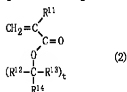
[0008]That is, this invention is the (A) following formula (1).

[Formula 9]



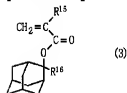
(R¹ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R² shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–3. R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, and R¹⁰ show a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively. p, q, r, and s show 0 or 1 independently, respectively. p+q+r+s=2–4 [however,] — it is — the acrylic ester which has a lactone ring of 5 expressed – 7 members (meta–), and the (B) following formula (2)

[Formula 10]



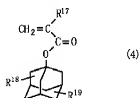
(R¹¹ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹² and R¹³ show the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–3 independently, respectively. R¹⁴ shows the owner pons alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 6–20. t — the integer of 0–5 — being shown — the acrylic ester which has an owner pons alicyclic hydrocarbon group with which it is expressed (meta–), and a following formula (3)

[Formula 11]



(R¹⁵ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁶ — a methyl group or an ethyl group — being shown — at least one sort of acrylic ester (meta–) chosen from the acrylic ester which has an adamantane ring expressed (meta–), and (C) following formula (4)

[Formula 12]



(R¹⁷ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) R¹⁸ and R¹⁹ are substituents combined with

the adamantane ring, and show a hydrogen atom, hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group independently, respectively. Either [however, / at least] R^{18} or R^{19} hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group — it is — the high molecular compound for photoresist produced by carrying out copolymerization of the monomeric mixture which contains three sorts of acrylic ester (meta-) of the acrylic ester which has an adamantane ring which has a substituent expressed (meta-) at least is provided.

[0009] A value of a solubility parameter by a method of Fedors of the aforementioned (meta) acrylic ester (C) is the range of $20.4(J/cm^3)^{1/2} - 23.5(J/cm^3)^{1/2}$, for example.

[0010] Rates of a copolymerization ratio of acrylic ester (meta) (C) may be 1 – 50-mol %, and weight average molecular weight of the above-mentioned high molecular compound for photoresist may be 1,000–500,000. A value of a solubility parameter according [the above-mentioned high molecular compound for photoresist] to a method of Fedors may be the range of $19.4(J/cm^3)^{1/2} - 24.6(J/cm^3)^{1/2}$.

[0011] This invention Acrylic ester which has a lactone ring of 5 expressed with the (A) aforementioned type (1) – 7 members (meta), (B) acrylic ester which has an owner pons alicyclic hydrocarbon group expressed with said formula (2) (meta-). And at least one sort of acrylic ester chosen from acrylic ester which has an adamantane ring expressed with said formula (3) (meta) (meta), and (C) — a monomeric mixture which contains at least three sorts of acrylic ester (meta-) of acrylic ester which has an adamantane ring which has a substituent expressed with said formula (4) (meta-) being given to copolymerization, and, (Meta) A manufacturing method of a high molecular compound for photoresist obtaining an acrylic ester copolymer is provided.

[0012] This invention provides the further above-mentioned high molecular compound for photoresist, and a resin composition for photoresist which contains a photo-oxide generating agent at least. In this specification, it may name generically “an acrylic (meta)”, “acryloyl”, and “methacryloyl one” “acryloyl (meta)” etc. for an “acrylic” and “methacrylic one.”

[0013]

[Embodiment of the Invention] The acrylic ester which has a lactone ring of 5 – 7 member by which the high molecular compound for photoresist of this invention is expressed with the (A) aforementioned type (1) (meta), (B) the acrylic ester which has an owner pons alicyclic hydrocarbon group expressed with said formula (2) (meta-). And at least one sort of acrylic ester chosen from the acrylic ester which has an adamantane ring expressed with said formula (3) (meta) (meta), and (C) — it comprises a copolymer of the monomeric mixture which contains at least three sorts of acrylic ester (meta-) of the acrylic ester which has an adamantane ring which has a substituent expressed with said formula (4) (meta-). When an isomer exists in the compound expressed with a formula (1), (2), (3), or (4), they can be used as independent or a mixture.

[0014] [(meta) acrylic ester (A)] In this invention, the compound expressed with a formula (1) is used as acrylic ester (meta) (A).

[0015] As a hydrocarbon group of the carbon numbers 1–3 in R^2 , among a formula (1). For example, C_{2-3} alkenyl groups, such as a C_{1-3} alkyl group; allyl group of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group; C_3 cycloalkyl group of a cyclopropyl group, etc. are mentioned.

[0016] Also in the acrylic ester expressed with a formula (1) (meta), alpha-(meth)acryloyloxy gamma-butyrolactone (compound which are $p=q=1$ and $r=s=0$). beta-(meth)acryloyloxy

gamma-butyrolactone (compound which are $p=r=1$ and $q=s=0$), and beta-(meth)acryloyloxy delta-valerolactones (compound which are $p=q=r=1$ and $s=0$) are preferred.

[0017]The following compounds are mentioned as a typical example of acrylic ester expressed with a formula (1) (meta).

[A-1] alpha-(meth)acryloyloxy gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-2] alpha-(meth)acryloyloxy alpha-methyl-gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-3] alpha-(meth)acryloyloxy beta, beta-dimethyl- gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-4] alpha-(meth)acryloyloxy alpha and beta, beta-trimethyl gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=R^4=CH_3$, $R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-5] alpha-(meth)acryloyloxy gamma, gamma-dimethyl- gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^6=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-6] alpha-(meth)acryloyloxy alpha and gamma, gamma-trimethyl gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=R^6=CH_3$, $R^4=R^5=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-7] beta-(meth)acryloyloxy gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

[A-8] beta-(meth)acryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone ($R^1=H$ or CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

[A-9] a beta-(meth)acryloyloxy beta-methyl-delta-valerolactone ($R^1=H$ -- or it CH_3 (ing) and) $R^2=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=H$, $p=q=r=1$, and $s=0$

[0018]The acrylic ester expressed with a formula (1) (meta) gives a substrate adhesion function to polymer.

[0019]The acrylic ester expressed with a formula (1) (meta) can be obtained by giving acrylic acid (meta) or its reactive derivative, and alcohol corresponding to the compound of a formula (1) to an esterification reaction. An esterification reaction can be performed by the method of the common use which used an acid catalyst, a base, a transesterification catalyst, etc.

[0020] [(meta) acrylic ester (B)] In this invention, at least one sort of compounds chosen from the compound expressed with the compound and formula (3) which are expressed with a formula (2) are used as acrylic ester (meta) (B).

[0021]As a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-3 in R^{12} and R^{13} , among a formula (2), For example, C_{2-3} alkenyl groups, such as a C_{1-3} alkyl group; allyl group of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group; C_3 cycloalkyl group of a cyclopropyl group, etc. are mentioned. To the owner pons alicyclic hydrocarbon ring (bridging ring) corresponding to the owner pons alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 6-20 in R^{14} . For example, an adamantane ring, a norbornane ring, a norbornene ring, a bornane ring, An isobornane ring, a par hydrindene ring, a decalin ring, a par hydronalium fluorene ring. The owner pons alicyclic hydrocarbon ring of 2 - 4 rings, such as a perfluoro anthracene ring, 5,2,1,0² and tricyclo [5] Deccan ring, 4,2,2,1² and tricyclo [5] undecane ring, and a tetracyclo [4,4,0,1²,5,1⁷,10] dodecane, etc. are contained. Also in these owner pons alicyclic hydrocarbon rings, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, etc. are preferred. Said owner pons alicyclic hydrocarbon ring may have substituents, such as halogen atoms, such as alkyl groups (for example, C_{1-4} alkyl group etc.), such as a methyl group, and a chlorine atom. [0022]the inside of a formula (2), and t -- the integer of 0-5 -- desirable -- the integer of 0-2 -- 0 or 1 is

shown especially preferably.

[0023] The following compound is mentioned as a typical example of a compound expressed with said formula (2) or (3).

[B-1] 1-(1-(meth)acryloyloxy 1-methylethyl) adamantane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=CH_3$, an $R^4=1$ -adamanthyl group, $t=1$)

[B-2] 1-(1-(meth)acryloyloxy 1-ethylpropyl) adamantane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , $R^2=R^3=CH_2CH_3$, an $R^4=1$ -adamanthyl group, $t=1$)

[B-3] 1-(1-(meth)acryloyloxy 1-methylpropyl) adamantane (formula (2); $R^1=H$ — or it CH_3 (ing) and $R^2=CH_2CH_3$, $R^3=CH_3$, an $R^4=1$ -adamanthyl group, and $t=1$)

[B-4] 1-(1-(meth)acryloyloxy 1,2-dimethylpropyl) adamantane (formula (2); $R^1=H$ — or it CH_3 (ing) and $R^2=CH(CH_3)_2$, $R^3=CH_3$, an $R^4=1$ -adamanthyl group, and $t=1$)

[B-5] 1-(meth)acryloyloxy adamantane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , an $R^4=1$ -adamanthyl group, $t=0$)

[B-6] 1-(meth)acryloyloxy 3,5-dimethyl adamantane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , $R^4=3,5$ -dimethyl adamantane 1-yl groups, $t=0$)

[B-7] 2-(meth)acryloyloxy norbornane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , an $R^4=2$ -norbornyl group, $t=0$)

[B-8] 2-(meth)acryloyloxy isobornane (formula (2); $R^1=H$ or CH_3 , an $R^4=2$ -isobornyl group, $t=0$)

[B-9] 2-(meth)acryloyloxy 2-methyladamantan (formula (3); $R^5=H$ or CH_3 , $R^6=CH_3$)

[B-10] 2-(meth)acryloyloxy 2-ethyl adamantane (formula (3); $R^5=H$ or CH_3 , $R^6=CH_2CH_3$)

[0024] Since the acrylic ester expressed with the formula (2) or (3) (meta) has an owner pons alicyclic hydrocarbon ring, it gives the etching-proof reproductive function to polymer. The compound of [$t=1-5$] the compounds expressed with a formula (2) and the compound expressed with a formula (3) give the acid desorption reproductive function to polymer. (Meta) It is preferred to use at least one sort of monomers which give the acid desorption reproductive function as acrylic ester (B).

[0025] The acrylic ester expressed with the formula (2) or (3) (meta) can be obtained by giving acrylic acid (meta) or its reactive derivative, and alcohol corresponding to the compound expressed with the formula (2) or (3) to an esterification reaction. An esterification reaction can be performed by the method of the common use which used an acid catalyst, a base, a transesterification catalyst, etc.

[0026] [(meta) acrylic ester (C)] In this invention, the compound expressed with a formula (4) is used as acrylic ester (meta) (C).

[0027] Among a formula (4), R^{18} and R^{19} are substituents combined with the adamantane ring, and show a hydrogen atom, hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group independently, respectively. However, either [at least] R^{18} or R^{19} is hydroxyl, an oxo group, or a carboxyl group. As for either [at least / especially] R^{18} or R^{19} it is preferred that it is hydroxyl.

[0028] The following compound is mentioned as a typical example of a compound expressed with a formula (4). The numerical value behind a compound name is a value (two numbers show acrylate/methacrylate) of the below-mentioned solubility parameter.

[C-1] 1-(meth)acryloyloxy 3-hydroxy adamantane ($R^{17}=H$ or CH_3 , $R^{18}=OH$, $R^{19}=H$)

[22.79(J/cm³)^{1/2}/22.21(J/cm³)^{1/2}]

[C-2] 1-(meth)acryloyloxy 3,5-dihydroxy adamantane ($R^{17}=H$ or CH_3 , $R^{18}=R^{19}=OH$)

[25.12(J/cm³)^{1/2}/24.43(J/cm³)^{1/2}]

[C-3] 1-(meth)acryloyloxy adamantane 4-one ($R^{17}=H$ or CH_3 , an $R^{18}=4$ -oxo group, $R^{19}=H$)

$[22.39(J/cm^3)^{1/2}/21.81(J/cm^3)^{1/2}]$

[C-4] 1-(meth)acryloyloxy adamantane 4,6-dione ($R^{17}=H$ — or it CH_3 (ing) and) An $R^{18}=4$ -oxo group, an $R^{19}=6$ -oxo group $[24.45(J/cm^3)^{1/2}/23.76(J/cm^3)^{1/2}]$

[C-5] 1-(meth)acryloyloxy 3-carboxy adamantane ($R^{17}=H$ or CH_3 , $R^{18}=COOH$, $R^{19}=H$)

$[21.91(J/cm^3)^{1/2}/21.64(J/cm^3)^{1/2}]$

[C-6] 1-(meth)acryloyloxy 3,5-dicarboxy adamantane ($R^{17}=H$ or CH_3 , $R^{18}=R^{19}=COOH$)

$[23.33(J/cm^3)^{1/2}/23.02(J/cm^3)^{1/2}]$

[C-7] 1-(meth)acryloyloxy 3-carboxy-5-hydroxy adamantane ($R^{17}=H$ — or it CH_3 (ing) and) $R^{18}=COOH$, $R^{19}=OH$ $[24.17(J/cm^3)^{1/2}/23.81(J/cm^3)^{1/2}]$

[0029]The acrylic ester expressed with a formula (4) (meta), Since it has the middle polarity of the aforementioned (meta) acrylic ester (A) and acrylic ester (meta) (B), have a function which controls the maldistribution of the composition distribution in the case of copolymerization, and, A substrate adhesion function is given to polymer, holding etching resistance, since it has the adamantane ring which the hydrophilic radical combined.

[0030]The acrylic ester expressed with a formula (4) (meta) can be obtained by giving acrylic acid (meta) or its reactive derivative, and alcohol corresponding to the compound expressed with a formula (4) to an esterification reaction. An esterification reaction can be performed by the method of the common use which used an acid catalyst, a base, a transesterification catalyst, etc.

[0031]In this invention, desirable (meta) acrylic ester (C), The value of the solubility parameter by the method [Polym. Eng. Sci., 14, and 147 (1974) references] of Fedors. (An "SP value" may only be called hereafter) is the range of $20.4(J/cm^3)^{1/2}$ – $23.5(J/cm^3)^{1/2}$ [$=10.0(cal/cm^3)^{1/2}$ – $11.5(cal/cm^3)^{1/2}$]. If such (meta) acrylic ester (C) is used, especially each monomeric unit can obtain the random copolymer distributed uniformly.

[0032]In the high molecular compound for photoresist of this invention, although the rate of a copolymerization ratio of said three sorts of acrylic ester (meta) (A), (B), and (C) can be suitably set up according to those combination, (Meta) The ratio of acrylic ester (A), usually, 1–98–mol % — desirable — 10–80–mol % — it being about 20–70 mol % still more preferably, and the ratio of acrylic ester (meta-) (B), usually, 1–98–mol % — desirable — 10–80–mol % — it is about 20–70 mol % still more preferably — the ratio of acrylic ester (meta-) (C) — usually — 1 – 50–mol % — desirable — 2 – 40–mol % — it is about 3–30 mol % still more preferably.

[0033]The high molecular compound for photoresist of this invention is a range which does not spoil the characteristic as resin for photoresist, and copolymerization of the monomers other than said three sorts of acrylic ester (meta) may be carried out. the rate of a copolymerization ratio of monomers other than said three sorts of acrylic ester (meta-) — for example, 0–10–mol % — it is about 0–5 mol % preferably.

[0034]The value of the solubility parameter according [the high molecular compound for photoresist of this invention] to the method [Polym. Eng. Sci., 14, and 147 (1974) references] of Fedors. It is preferred that (an "SP value" may only be called hereafter) is in the range of $19.4(J/cm^3)^{1/2}$ – $24.6(J/cm^3)^{1/2}$ [$=9.5(cal/cm^3)^{1/2}$ – $12(cal/cm^3)^{1/2}$].

[0035]The resist coating which applied to the semiconductor substrate (silicon wafer) the resin composition

for photoresist containing the high molecular compound which has such a solubility parameter, and was formed. While excelling in the adhesive property (adhesion) over a substrate, a high-resolution pattern can be formed by alkaline development. If the value of a solubility parameter is lower than $19.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, the adhesive property over a substrate will fall and the problem that a pattern separates by development and it does not remain will arise easily. If the value of a solubility parameter is larger than $24.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, It becomes difficult easily for a substrate to crawl and to apply, and also the compatibility over an alkali developing solution becomes high, as a result, the soluble contrast of an exposure part and an unexposed part worsens, and resolution falls easily.

[0036] In this invention, the weight average molecular weight (M_w) of a high molecular compound is 3,000 to about 50,000 preferably 1,000 to about 500,000, for example, and molecular weight distribution (M_w/M_n) is 1.5 to about 3.5, for example. Said M_n shows a number average molecular weight (polystyrene conversion).

[0037] The high molecular compound for photoresist of this invention The aforementioned (meta) acrylic ester (A), (Meta) It can obtain by carrying out copolymerization of the monomer mixture which contains three sorts of acrylic ester (meta) of acrylic ester (B) and (meta) acrylic ester (C) at least. (Meta) Acrylic ester (A), acrylic ester (meta) (B), and (meta) acrylic ester (C) can be used combining independent or 2 or more, respectively. Solution polymerization, melt polymerization, etc. can perform a polymerization by the conventional method used when manufacturing acrylic polymer.

[0038] The resin composition for photoresist of this invention contains the high molecular compound for photoresist and photo-oxide generating agent of said this invention.

[0039] The common use which generates acid efficiently by exposure as a photo-oxide generating agent thru/or a publicly known compound, For example, diazonium salt, iodonium salt (for example, diphenyliodo hexafluorophosphate etc.), sulfonium salt (for example, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate.) sulfonic ester [, such as triphenylsulfoniumhexafluorophosphate and triphenyl sulfonium methanesulfonate] [— for example, 1-phenyl-1-(4-methylphenyl) sulfonyloxy 1-benzoylmethane, 1,2,3-Trisul HONIRU oxymethyl benzene, 1,3-dinitro 2-(4-phenyl slufonyl oxymethyl) benzene,], such as 1-phenyl-1-(4-methylphenyl sulfonyl oxymethyl)-1-hydroxy-1-benzoylmethane, An oxa thiazole derivative, s-triazine derivative, disulfon derivatives (diphenyldisulfon etc.), an imide compound, oxime sulfonate, an diazonaphthoquinone, benzoin tosylate, etc. can be used. These photo-oxide generating agents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0040] The amount of the photo-oxide generating agent used can be suitably chosen according to the intensity of the acid generated by optical exposure, the ratio of each monomeric unit in said high molecular compound, etc., For example, it can choose from the range of about 2–20 weight sections still more preferably one to 25 weight section preferably 0.1 to 30 weight section to said high molecular compound 100 weight section.

[0041] the resin composition for photoresist — alkalis soluble resin (for example, novolak resin.) phenol resin, imide resin, resin having carboxyl groups, etc. — etc. — an alkali soluble component. Colorant (for example, color etc.), organic solvents (for example, hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, alcohols, ester species, amide, ketone, ether, cellosolves, carbitols, glycol ether ester, these mixed solvents, etc.), etc. may be included.

[0042] This resin composition for photoresist is applied on a substrate or a substrate, and after drying, a

detailed pattern can be formed in high accuracy via a predetermined mask by exposing a beam of light to a coat (resist film), forming a latent image pattern (or further after-exposure bake deed), and subsequently developing it.

[0043] As a substrate or a substrate, a silicon wafer, metal, a plastic, glass, ceramics, etc. are mentioned. Spreading of the resin composition for photoresist can be performed using the application means of common use of a spin coater, a dip coater, a roller coater, etc. 0.1–20 micrometers of thickness of a coat are about 0.3–2 micrometers preferably, for example.

[0044] The beam of light of various wavelength, for example, ultraviolet rays, X-rays, etc. can be used for exposure, and g line, i line, excimer lasers (for example, XeCl, KrF, KrCl, ArF, ArCl, etc.), etc. are usually used for it by the object for semiconductor resist. exposure energy — 1 – 1000 mJ/cm² — it is a 10 – 500 mJ/cm² grade preferably.

[0045] Acid generates from a photo-oxide generating agent by optical exposure, with this acid, protective groups (desorption nature group), such as a carboxyl group of the alkali solubility unit of said high molecular compound, **** promptly, for example, and the carboxyl group etc. which contribute to solubilization generate. Therefore, a predetermined pattern can be formed with sufficient accuracy by development by water or an alkali developing solution.

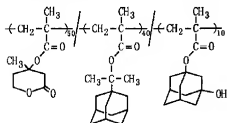
[0046]

[Effect of the Invention] Since copolymerization of three sorts of specific acrylic ester (meta) is carried out according to this invention, while having a random structure where each monomer unit is not unevenly distributed, high etching resistance is shown. While excelling in the adhesion, alkali solubility, and etching resistance over a substrate, it is easy to dissolve in the solvent for photoresist. Therefore, it can be conveniently used as resin for photoresist, and a detailed pattern can be formed in high accuracy.

[0047]

[Example] Although this invention is explained more below at details based on an example, this invention is not limited at all by these examples. That it is behind a compound number (monomer number) with “methacrylate” shows the compound which has a methacryloyloxy group between two compounds belonging to each compound number. The number at the lower right of the parenthesis in a structural formula shows mol % of this monomeric unit.

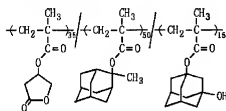
[0048] Composition of resin of the example 1 following structure [Formula 13]



A refluxing pipe, a stirring child, and the method tap of three to the 100-ml round bottom flask which it had Monomer [A-9] (methacrylate) 1.74g (8.79 millimol), Monomer [B-1] (methacrylate) 1.84 g (7.02 millimol), monomer [C-1] (methacrylate) 0.42g (1.78 millimol), and 0.40 g of initiators (Wako Pure Chemical Industries make V-65) were put in, and it was made to dissolve in THF(tetrahydrofuran) 16.00g. Then, after carrying out

the dry nitrogen purge of the inside of a flask, the temperature of the system of reaction was kept at 60 **, and was stirred under a nitrogen atmosphere for 6 hours. It refined because drop reaction mixture on 500 ml of 9:1 mixed liquor of hexane and ethyl acetate and a ** exception carries out the produced sediment. It is desired resin by dissolving the collected precipitate in THF16.00g again after reduced pressure drying, and repeating above-mentioned precipitate refining operation. 2.75 g was obtained. When GPC analysis of the collected polymer was conducted, Mw (weight average molecular weight) was 6800, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.89. In ¹H-NMR (inside of DMSO-d₆) analysis, 4.1 ppm, 3.3 ppm, and a signal strong against 4.6 ppm besides 1.5 – 2.5 ppm (broadcloth) were observed. The SP values of polymer are 22.23(J/cm³)^{1/2}.

[0049]Composition of resin of the example 2 following structure [Formula 14]



A refluxing pipe, a stirring child, and the method tap of three to the 100-ml round bottom flask which it had Monomer [A-7] (methacrylate)1.06g (6.79 millimol), Monomer [B-9] (methacrylate) 2.26 g (9.66 millimol), monomer [C-1] (methacrylate)0.68g (2.88 millimol), and 0.40 g of initiators (Wako Pure Chemical Industries make V-65) were put in, and it was made to dissolve in THF(tetrahydrofuran)16.00g. Then, after carrying out the dry nitrogen purge of the inside of a flask, the temperature of the system of reaction was kept at 60 **, and was stirred under a nitrogen atmosphere for 6 hours. It refined because drop reaction mixture on 500 ml of 9:1 mixed liquor of hexane and ethyl acetate and a ** exception carries out the produced sediment. It is desired resin by dissolving the collected precipitate in THF16.00g again after reduced pressure drying, and repeating above-mentioned precipitate refining operation. 2.98 g was obtained. When GPC analysis of the collected polymer was conducted, Mw (weight average molecular weight) was 7300, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 2.04. In ¹H-NMR (inside of DMSO-d₆) analysis, 4.1 ppm, 4.6 ppm, 3.3 ppm, and a signal strong against 5.3 ppm besides 1.5 – 2.5 ppm (broadcloth) were observed. The SP values of polymer are 22.03(J/cm³)^{1/2}.

[0050]About each of the polymer obtained in the evaluation test above-mentioned example, polymer 100 weight section and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate 10 weight section were mixed with ethyl lactate, and the resin composition for photoresist of 17 % of the weight of polymer concentration was prepared. This resin composition for photoresist was applied to the silicon wafer by the spin coating method, and the 1.0-micrometer-thick photosensitive layer was formed. After prebaking for 150 seconds at the temperature of 100 ** on a hot plate and exposing by dose 30 mJ/cm² via a mask using a KrF excimer laser with a wavelength of 247 nm, postbake was carried out for 60 seconds at the temperature of 100 **. Subsequently, when negatives were developed for 60 seconds with the tetramethylammonium hydroxide solution of 0.3M and having been rinsed with pure water, in any case, a 0.20-micrometer line and space pattern was obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145954

(P2002-145954A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 F 220/28		C 0 8 F 220/28	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数 6	〇 L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-343762 (P2000-343762)	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市東区1番地
(22) 出願日	平成12年11月10日 (2000.11.10)	(72) 発明者	堤 聖晴 兵庫県姫路市網干区新在家940
		(72) 発明者	松本 克典 兵庫県姫路市網干区新在家1367-5
		(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久

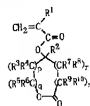
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成成分の小さく、しかもエッチング耐性に優れたフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 (A) 式1、(B) 式2又は3の少なくとも1種、(C) 式4の置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体混合物を共重合したフォトレジスト用高分子化合物。(R²、R¹²、R¹³は水素又は炭素数1～3の炭化水素基。R¹⁴は炭素数6～20の有鎖脂環式炭化水素基。R¹⁵はメチル基等。R¹⁶、R¹⁹は、水素、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基。但し、R¹⁸及びR¹⁹は同時に水素ではない。p、q、r及びsは0又は1。但し、p+q+r+s=2～4)



(1)



(2)



(3)

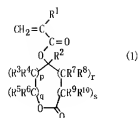


(4)

【特許請求の範囲】

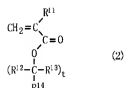
【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



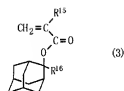
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsは、それぞれ独立に、0又は1を示す。但し、p+q+r+s=2～4である)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)下記式(2)

【化2】



(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R¹⁴は炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基を示す。tは0～5の整数を示す)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び下記式(3)

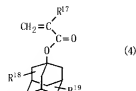
【化3】



(式中、R¹⁵は水素原子又はメチル基を示す。R¹⁶はメチル基又はエチル基を示す)で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び

(C) 下記式(4)

【化4】



(式中、R¹⁷は水素原子又はメチル基を示す。R¹⁸及びR¹⁹は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基

又はカルボキシル基を示す。但し、R¹⁸及びR¹⁹の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基である)で表される置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物。

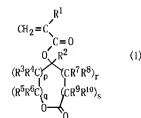
【請求項2】 (メタ)アクリル酸エステル(C)のFedorovsの方法による溶解度パラメーターの値が20.4(J/cm³)^{1/2}～23.5(J/cm³)^{1/2}の範囲である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 (メタ)アクリル酸エステル(C)の共重合比率が1～50モル%であり、重量平均分子量が1,000～500,000である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 Fedorovsの方法による溶解度パラメーターの値が19.4(J/cm³)^{1/2}～24.6(J/cm³)^{1/2}の範囲である請求項1～3の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

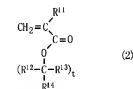
【請求項5】 (A) 下記式(1)

【化5】



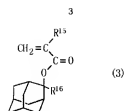
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsは、それぞれ独立に、0又は1を示す。但し、p+q+r+s=2～4である)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)下記式(2)

【化6】



(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R¹⁴は炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基を示す。tは0～5の整数を示す)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び下記式(3)

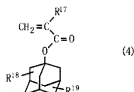
【化7】



(式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{16} はメチル基又はエチル基を示す)で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び

(C)下記式(4)

【化8】



(式中、 R^{17} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^{18} 及び R^{19} の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基である)で表される置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単体混合物を共重合に付して、(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得ることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用の高分子化合物と、この高分子化合物の製造方法、及び前記の高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるフォトレジスト用樹脂は、基板密着性を示す部分と、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる部分が必要である。また、フォトレジスト用樹脂は、露光後のドライエッチングに対して耐性を有することが必要である。

【0003】従来、アクリル系のフォトレジスト用樹脂では、基板密着性を付与する構造としてラクトン環骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類が提案されている。また、ドライエッチング耐性を有する構造として、脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類が提案されている。酸脱離性は、これらの少なくとも一方のエステル結合部位を第3級炭素にすることで達

成できる。従って、前記二者を共重合することにより、フォトレジスト用樹脂として必要な機能が集積されたポリマーを得ることが可能である。しかし、実際には、前記ラクトン環は極性が非常に高い一方、脂環式炭化水素骨格は極性が非常に低いという特徴を持っていることから、前記2種の単体物を共重合に付すと、前者は前者、後者は後方で単独重合する傾向があり、その結果、ランダム重合体にはならず分子間或いは分子内で大きな組成分布を持つポリマーが生成しやすい。このようなポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、フォトレジスト用の溶媒に溶解しにくい、基板にスピコートする際に相分離構造を形成してレジストパターン形成の障害となる等の不具合が生じやすい。

【0004】また、十分な基板密着性を付与するためには、ラクトン環骨格を有する単体物を例えば50モル%近く用いる必要があるが、ラクトン環はエッチング耐性に乏しいため、ポリマーとして十分なエッチング耐性を得ることは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成分布の小さい高分子化合物であって、しかもエッチング耐性に優れたフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

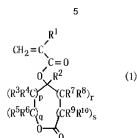
【0006】本発明の他の目的は、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れたとともに、フォトレジスト用溶媒に溶解しやすいフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定のラクトン環骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルと特定の脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルに、第3成分として前記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルを加えて3元共重合すると、生成するポリマーの分子間及び分子内における組成分布の拡大を回避できると共に、高いエッチング耐性が得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

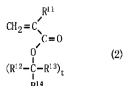
【0008】すなわち、本発明は、(A)下記式(1)

【化9】



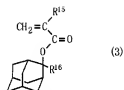
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は水素原子又は炭素数 1～3 の炭化水素基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 p 、 q 、 r 及び s は、それぞれ独立に、0 又は 1 を示す。但し、 $p+q+r+s=2\sim 4$ である) で表される 5～7 員のラクトン環を有する (メタ) アクリル酸エステル、(B) 下記式 (2)

【化 10】



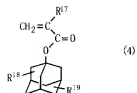
(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～3 の炭化水素基を示す。 R^{14} は炭素数 6～20 の有橋断環式炭化水素基を示す。 t は 0～5 の整数を示す) で表される有橋脂環式炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル、及び下記式 (3)

【化 11】



(式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{16} はメチル基又はエチル基を示す) で表されるアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルから選択された少なくとも 1 種の (メタ) アクリル酸エステル、及び (C) 下記式 (4)

【化 12】



(式中、 R^{17} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^{18} 及び R^{19} の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基である) で表される置換基を有するアダマンタン

環を有する (メタ) アクリル酸エステルの 3 種の (メタ) アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0009】前記 (メタ) アクリル酸エステル (C) の Fedors の方法による溶解度パラメーターの値は、例えば $20.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 23.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である。

【0010】上記のフォトレジスト用高分子化合物は、(メタ) アクリル酸エステル (C) の共重合比率が 1～50 モル% であり、重量平均分子量が 1,000～5,000、000 であってもよい。また、上記フォトレジスト用高分子化合物は、Fedors の方法による溶解度パラメーターの値が $19.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲であってもよい。

【0011】本発明は、また、(A) 前記式 (1) で表される 5～7 員のラクトン環を有する (メタ) アクリル酸エステル、(B) 前記式 (2) で表される有橋断環式炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル、及び前記式 (3) で表されるアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルから選択された少なくとも 1 種の (メタ) アクリル酸エステル、及び (C) 前記式 (4) で表される置換基を有するアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルの 3 種の (メタ) アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合に付して、(メタ) アクリル酸エステル共重合体を得ることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。

【0012】本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ) アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ) アクリロイル」等と総称する場合がある。

【0013】【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、(A) 前記式 (1) で表される 5～7 員のラクトン環を有する (メタ) アクリル酸エステル、(B) 前記式 (2) で表される有橋脂環式炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル、及び前記式 (3) で表されるアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルから選択された少なくとも 1 種の (メタ) アクリル酸エステル、及び (C) 前記式 (4) で表される置換基を有するアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルの 3 種の (メタ) アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物の共重合体で構成されている。なお、式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される化合物において異性体が存在する場合には、それらは単独又は混合物として使用できる。

【0014】〔(メタ) アクリル酸エステル (A)〕本

発明では、(メタ)アクリル酸エステル(A)として式(1)で表される化合物を用いる。

【0015】式(1)中、R¹における炭素数1~3の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基のC₁₋₃アルキル基；アリル基等のC₂₋₃アルケニル基；シクロプロピル基のC₃シクロアルキル基などが挙げられる。

【0016】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの中でも、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチラクトン類($p=q=1$, $r=s=0$ である化合物)、 β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチラクトン類($p=r=1$, $q=s=0$ である化合物)、 β -(メタ)アクリロイルオキシ- δ -バレロラクトン類($p=q=r=1$, $s=0$ である化合物)などが好ましい。

【0017】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの代表的な例として以下の化合物が挙げられる。

[A-1] α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-2] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=CH₃, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-3] α -(メタ)アクリロイルオキシ- β 、 β - γ -メチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R³=R⁴=CH₃, R²=R⁵=R⁶=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-4] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α 、 β 、 β -トリメチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R³=R⁴=R⁵=CH₃, R²=R⁶=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-5] α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R⁵=R⁶=CH₃, R²=R³=R⁴=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-6] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=R⁵=R⁶=CH₃, R³=R⁴=H, $p=q=1$, $r=s=0$)

[A-7] β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=R³=R⁴=R⁷=R⁸=H, $p=r=1$, $q=s=0$)

[A-8] β -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=R³=R⁴=R⁷=R⁸=H, $p=r=1$, $q=s=0$)

[A-9] β -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン(R¹=H又はCH₃, R²=CH₃, R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=H, $p=q=r$

=1, $s=0$)

【0018】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルはポリマーに基密着性機能を付与する。

【0019】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(1)の化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

【0020】[(メタ)アクリル酸エステル(B)]本発明では、(メタ)アクリル酸エステル(B)として式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物から選択された少なくとも1種の化合物を用いる。

【0021】式(2)中、R¹²、R¹³における炭素数1~3の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基のC₁₋₃アルキル基；アリル基等のC₂₋₃アルケニル基；シクロプロピル基のC₃シクロアルキル基などが挙げられる。R¹⁴における炭素数6~20の有橋脂環式炭化水素基に対応する有橋脂環式炭化水素環(橋かけ炭素環)には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーフロアントラセン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[4.2.2.1^{2,5}]ウンデカン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]デカンなどの2~4環の有橋脂環式炭化水素環などが含まれる。これらの有橋脂環式炭化水素環の中でも、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環等が好ましい。前記有橋脂環式炭化水素環は、メチル基等のアルキル基(例えば、C₁₋₄アルキル基など)、塩素原子等のハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0022】式(2)中、 t は0~5の整数、好ましくは0~2の整数、特に好ましくは0又は1を示す。

【0023】前記式(2)又は(3)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[B-1] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(式(2)；R¹¹=H又はCH₃, R¹²=R¹³=CH₃, R¹⁴=1-アダマンチル基, $t=1$)

[B-2] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマンタン(式(2)；R¹¹=H又はCH₃, R¹²=R¹³=CH₂CH₃, R¹⁴=1-アダマンチル基, $t=1$)

[B-3] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン(式(2)；R¹¹=H又はCH₃, R¹²=CH₂CH₃, R¹³=CH₃, R¹⁴=1-アダマンチル基, $t=1$)

[B-4] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン(式(2)；R¹¹

=H又はCH₃、R¹²=CH(CH₃)₂、R¹³=CH₃、R¹⁴=1-アダマンチル基、t=1)

[B-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=1-アダマンチル基、t=0)

[B-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジメチルアダマンタン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=3, 5-ジメチルアダマンタン-1-イル基、t=0)

[B-7] 2-(メタ)アクリロイルオキシノルボルナン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=2-ノルボルニル基、t=0)

[B-8] 2-(メタ)アクリロイルオキシイソボルナン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=2-イソボルニル基、t=0)

[B-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(式(3))；R¹⁵=H又はCH₃、R¹⁶=CH₃)

[B-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン(式(3))；R¹⁵=H又はCH₃、R¹⁶=CH₂CH₃)

【0024】式(2)又は(3)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、有機脂環式炭化水素環を有するので、ポリマーに耐エッチング性機能を付与する。また、式(2)で表される化合物のうちt=1~5の化合物、及び式(3)で表される化合物は、ポリマーに酸脱離性機能を付与する。(メタ)アクリル酸エステル(B)としては、酸脱離性機能を付与するモノマーを少なくとも1種使用するのが好ましい。

【0025】式(2)又は(3)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(2)又は(3)で表される化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

【0026】〔(メタ)アクリル酸エステル(C)〕本発明で、(メタ)アクリル酸エステル(C)として式(4)で表される化合物を用いる。

【0027】式(4)中、R¹⁵及びR¹⁶は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。但し、R¹⁵及びR¹⁶の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基である。R¹⁵及びR¹⁶の少なくとも一方は、特にヒドロキシル基であるのが好ましい。

【0028】式(4)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。なお、化合物名の後ろの数値は後述の溶解度パラメータの値(2つの数字はアクリレート/メタクリレートを示す)である。

[C-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=OH、R¹⁹=H) [2.2, 7.9 (J/cm³)^{1/2} / 2.2, 2.1 (J/cm³)^{1/2}]

[C-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=R¹⁹=OH) [2.5, 1.2 (J/cm³)^{1/2} / 2.4, 4.3 (J/cm³)^{1/2}]

[C-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=4-オキシ基、R¹⁹=H) [2.2, 3.9 (J/cm³)^{1/2} / 2.1, 8.1 (J/cm³)^{1/2}]

[C-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4, 6-ジオン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=4-オキシ基、R¹⁹=6-オキシ基) [2.4, 4.5 (J/cm³)^{1/2} / 2.3, 7.6 (J/cm³)^{1/2}]

[C-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=COOH、R¹⁹=H) [2.1, 9.1 (J/cm³)^{1/2} / 2.1, 6.4 (J/cm³)^{1/2}]

[C-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=R¹⁹=COOH) [2.3, 3.3 (J/cm³)^{1/2} / 2.3, 0.2 (J/cm³)^{1/2}]

[C-7] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-カルボキシー-5-ヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=COOH、R¹⁹=OH) [2.4, 1.7 (J/cm³)^{1/2} / 2.3, 8.1 (J/cm³)^{1/2}]

【0029】式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)と(メタ)アクリル酸エステル(B)の中間の極性を有するため、共重合の際の組成分布の偏在を抑制する機能を有すると共に、親水性基の結合したアダマンタン環を有しているため、エッチング耐性を保持しつつ、ポリマーに基板密着性機能を付与する。

【0030】式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(4)で表される化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

【0031】本発明において、好ましい(メタ)アクリル酸エステル(C)は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)参照]による溶解度パラメータの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が2.0, 4 (J/cm³)^{1/2} ~ 2.3, 5 (J/cm³)^{1/2} [=1.0, 0 (cal/cm³)^{1/2} ~ 1.1, 5 (cal/cm³)^{1/2}]の範囲である。このような(メタ)アクリル酸エステル(C)を用いて、特に各モノマー単位が均一に分布したランダム共重合体を得ることがで

きる。

【0032】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル(A)、(B)及び(C)の共重合比率は、それらの組み合わせに応じて適宜設定できるが、(メタ)アクリル酸エステル(A)の比率は、通常1~98モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(B)の比率は、通常1~98モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(C)の比率は、通常1~50モル%、好ましくは2~40モル%、さらに好ましくは3~30モル%程度である。

【0033】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、フォトレジスト用樹脂としての特性を損なわない範囲で、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーが共重合されていてもよい。前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーの共重合比率は、例えば0~10モル%、好ましくは0~5モル%程度である。

【0034】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $19.4(J/cm^3)^{1/2} \sim 24.6(J/cm^3)^{1/2}$ [$=9.5(cal/cm^3)^{1/2} \sim 12(cal/cm^3)^{1/2}$]の範囲にあるのが好ましい。

【0035】このような溶解度パラメーターを有する高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板(シリコンウェハー)に塗布して形成されたレジスト塗膜は、基板に対する接着性(密着性)に優れるとともに、アルカリ現像により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が $19.4(J/cm^3)^{1/2}$ より低いと、基板に対する接着性が低下して、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起りやすい。また、溶解度パラメーターの値が $24.6(J/cm^3)^{1/2}$ より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現像液に対する親和性が高くなり、その結果、露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下しやすくなる。

【0036】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000~500,000程度、好ましくは3,000~50,000程度であり、分子重分布(Mw/Mn)は、例えば1.5~3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0037】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エ

ステル(C)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマー混合物を共重合させることにより得ることができる。(メタ)アクリル酸エステル(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エステル(C)は、それぞれ単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。重合は、溶液重合、溶融重合など、アクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

【0038】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0039】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ペンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ペンゾイルメタンなど]、オキサゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジソナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0040】光酸発生剤の使用量は、照射射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0041】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など)などのアルカリ可溶成分、着色剤(例えば、染料など)、有機溶媒(例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など)などを含んでいてもよい。

【0042】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜(レジスト膜)に光線を露光して(又は、さらに露光後ベークを行って)潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成

できる。

【0043】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトリソ用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μ m、好ましくは0.3~2 μ m程度である。

【0044】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザ（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm²、好ましくは10~500mJ/cm²程度である。

【0045】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、特定の3種の（メタ）アクリル酸エステルを共重合させるので、各モノマーユニットが偏在しないランダムな構造を有するとともに、高いエッチング耐性を示す。また、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れるとともに、フォトリソ用溶媒に溶解しやすい。そのため、フォトリソ用樹脂として好適に使用でき、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

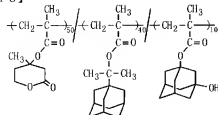
【0047】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「メタクリレート」とあるのは、各化合物番号に属する2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のmol%を示す。

【0048】実施例1

下記構造の樹脂の合成

【化13】



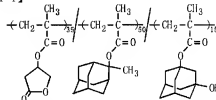
還流管、攪拌子、三方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー [A-9]（メタクリレート）1.74

g（8.79ミリモル）、モノマー [B-1]（メタクリレート）1.84g（7.02ミリモル）、モノマー [C-1]（メタクリレート）0.42g（1.78ミリモル）及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9：1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 2.75gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が6800、分子量分布（Mw/Mn）が1.89であった。¹H-NMR（DMSO-d₆）分析では、1.5~2.5ppm（ブロード）のほか、3.3ppm、4.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は2.23（J/cm³）^{1/2}である。

【0049】実施例2

下記構造の樹脂の合成

【化14】



還流管、攪拌子、三方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー [A-7]（メタクリレート）1.06g（6.79ミリモル）、モノマー [B-9]（メタクリレート）2.26g（9.66ミリモル）、モノマー [C-1]（メタクリレート）0.68g（2.88ミリモル）及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9：1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 2.98gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7300、分子量分布（Mw/Mn）が2.04であった。¹H-NMR（DMSO-d₆）分析では、1.5~2.5ppm（ブロード）のほか、3.3ppm、4.1ppm、4.6ppm、5.3ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は2.203（J/cm³）^{1/2}である。

【0050】評価試験

上記実施例で得られたポリマーのそれぞれについて、ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを乳酸エチルと混合して、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0 μm の感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間プリバークした後、波

長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストバークした。次いで、0.3Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.20 μm のライン・アンド・スペースパターンが得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA14 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
BJ10 CB14 CB41 CB51 FA17
4J002 BG071 EB106 EQ036 EV296
GP03
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R
BA16R BC09Q BC09R BC27Q
BC53P CA05 DA01 DA39
JA38